

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表平8-501765

(43) 公表日 平成8年(1996)2月27日

(51) Int.Cl. ⁹	識別記号	庁内整理番号	F I
C 0 6 D 5/00	Z	7306-4H	
B 6 0 R 21/26		8817-3D	
C 0 6 B 21/00		7306-4H	
35/00		7306-4H	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 45 頁)

(21) 出願番号	特願平6-507805
(86) (22) 出願日	平成5年(1993)9月21日
(85) 翻訳文提出日	平成7年(1995)3月20日
(86) 国際出願番号	P C T / E P 9 3 / 0 2 5 5 0
(87) 国際公開番号	W O 9 4 / 0 6 7 3 5
(87) 国際公開日	平成6年(1994)3月31日
(31) 優先権主張番号	P 4 2 3 1 5 2 1 . 2
(32) 優先日	1992年9月21日
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)
(31) 優先権主張番号	P 4 3 1 0 8 5 3 . 9
(32) 優先日	1993年4月2日
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)

(71) 出願人	ディール、ゲゼルシャフト、ミット、ベシ ユレンクテル、ハフツング、ウント、コン パニー ドイツ連邦共和国ニュールンベルグ、シュ テファンシュトラッセ、49
(71) 出願人	本田技研工業株式会社 東京都港区南青山2丁目1番1号
(72) 発明者	シュライヒャー、ウルリッヒ ドイツ連邦共和国ヘルスブルック、プレス ラウアー、シュトラッセ、20
(74) 代理人	弁理士 佐藤 一雄 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 火工混合物およびエアバッグ用のガス発生器

(57) 【要約】

本発明は、窒素発生物質、無機酸化剤および結合剤としてのシリコンゴムを含む粒子の形をした火工混合物に関する。本発明は更にこの火工混合物の製造方法および推進剤としてこの火工混合物を含むエアバッグ用のガス発生器に関する。

【特許請求の範囲】

1. 窒素発生物質特にアジ化アルカリ金属、アジ化アルカリ土類金属あるいはアジ化アンモニウム、無機酸化剤および結合剤としてのシリコンゴムを含む粒子の形をした火工混合物において、

前記粒子がそれぞれ窒素発生物質および無機酸化剤のシリコンゴムで結合された $1\mu\text{m}\sim 200\mu\text{m}$ の大きさの複数の微粒子を含み、シリコンゴムの含有量が全混合物の重量に対して $13\sim 28\%$ であることを特徴とする火工混合物。

2. 窒素発生物質としてアジ化ナトリウムを考慮に入れて窒素発生物質の含有量が全混合物の重量に対して $35\sim 60\%$ であり、無機酸化剤として硝酸カリウムを考慮に入れて無機酸化剤の含有量が全混合物の重量に対して $20\sim 45\%$ であることを特徴とする請求の範囲第1項記載の混合物。

3. 窒素発生物質特にアジ化アルカリ金属あるいはアジ化アルカリ土類金属、硝酸アルカリ金属および又は硝酸アルカリ土類金属から成る無機酸化剤およびシリコンゴムを含み無毒ガスを発生する推進剤として使用される粒子状火工混合物において、

アジ化物 $35\sim 60$ 重量%、硝酸塩 $20\sim 45$ 重量%、シリコンゴム $13\sim 28$ 重量%を含有し、粒子の形のア

ジ化物および硝酸塩が $1\sim 200\mu\text{m}$ の大きさを有し、粒子のカサ密度が $0.35\sim 1.2\text{g}/\text{cm}^3$ であることを特徴とする火工混合物。

4. 粒子がシリコンゴムで結合され、内部が海綿状の多孔性構造をしていることを特徴とする請求の範囲第1項ないし第3項のいずれか1項に記載の混合物。

5. シリコンゴムの含有量が $15\sim 25\%$ であることを特徴とする請求の範囲第1項ないし第4項のいずれか1項に記載の混合物。

6. シリコンゴムの含有量が $17\sim 23\%$ であることを特徴とする請求の範囲第1項ないし第5項のいずれか1項に記載の混合物。

7. 粒子が $200\mu\text{m}\sim 12\text{mm}$ の粒度を有していることを特徴とする請求の範囲第1項ないし第6項のいずれか1項に記載の混合物。

8. 粒子が $800\mu\text{m} \sim 2.5\text{mm}$ の粒度を有していることを特徴とする請求の範囲第 1 項ないし第 7 項のいずれか 1 項に記載の混合物。

9. 窒素発生物質および無機酸化剤の微粒子がそれぞれ $2 \sim 80\mu\text{m}$ の大きさを有していることを特徴とする請求の範囲第 1 項ないし第 8 項のいずれか 1 項に記載の混合物。

10. 窒素発生物質がアジ化カリウム、アジ化ナトリウムあるいはその混合物を含んでいることを特徴とする

る請求の範囲第 1 項ないし第 9 項のいずれか 1 項に記載の混合物。

11. 無機酸化剤が硝酸アルカリ金属あるいは硝酸アルカリ土類金属を含んでいることを特徴とする請求の範囲第 1 項ないし第 10 項のいずれか 1 項に記載の混合物。

12. 無機酸化剤が硝酸カリウム、硝酸ナトリウムあるいはその混合物を含んでいることを特徴とする請求の範囲第 11 項記載の混合物。

13. 窒素発生物質がアジ化ナトリウムであり、無機酸化剤が硝酸カリウムであることを特徴とする請求の範囲第 1 項ないし第 12 項のいずれか 1 項に記載の混合物。

14. アジ化ナトリウム 53.4 重量%、硝酸カリウム 27.3 重量%、シリコンゴム 19.3 重量%の成分を含んでいることを特徴とする請求の範囲第 1 項ないし第 13 項のいずれか 1 項に記載の混合物。

15. 粒子がそれぞれ他の結合剤で結合された $20\mu\text{m} \sim 5\text{mm}$ の大きさの複数の予粒状化製品を含んでいることを特徴とする請求の範囲第 1 項ないし第 14 項のいずれか 1 項に記載の混合物。

16. 予粒状化製品が $200\mu\text{m} \sim 600\mu\text{m}$ の粒度を有していることを特徴とする請求の範囲第 15 項記載の混合物。

17. 他の結合剤の含有量が全混合物の重量に対して 0.8 ~ 5% であることを特徴とする請求の範囲第 15 項又は第 16 項に記載の混合物。

18. 他の結合剤の含有量が 1 ~ 3% であることを特徴とする請求の範囲第

1 7 項記載の混合物。

1 9 . 他 の 結 合 剤 が ニ ト ロ セ ル ロ ー ス で あ る こ と を 特 徴 と す る 請 求 の 範 囲 第 1 5 項 ないし第 1 8 項 の い ず れ か 1 項 に 記 載 の 混 合 物 。

2 0 . ア ジ 化 ナ ト リ ウ ム 5 2 . 2 重 量 % 、 硝 酸 カ リ ウ ム 2 6 . 9 重 量 % 、 ニ ト ロ セ ル ロ ー ス 1 . 6 重 量 % 、 シ リ コ ン ゴ ム 1 9 . 3 重 量 % の 成 分 を 含 ん で い る こ と を 特 徴 と す る 請 求 の 範 囲 第 1 9 項 記 載 の 混 合 物 。

2 1 . 窒 素 発 生 物 質 と し て ア ジ 化 ナ ト リ ウ ム を 考 慮 に 入 れ て 窒 素 発 生 物 質 の 含 有 量 が 全 混 合 物 の 重 量 に 対 し て 4 8 ~ 5 8 % で あ る こ と を 特 徴 と す る 請 求 の 範 囲 第 1 項 ないし第 2 0 項 の い ず れ か 1 項 に 記 載 の 混 合 物 。

2 2 . 無 機 酸 化 剤 と し て 硝 酸 カ リ ウ ム を 考 慮 に 入 れ て 無 機 酸 化 物 の 含 有 量 が 全 混 合 物 の 重 量 に 対 し て 2 3 ~ 3 3 % で あ る こ と を 特 徴 と す る 請 求 の 範 囲 第 1 項 ないし第 2 1 項 の い ず れ か 1 項 に 記 載 の 混 合 物 。

2 3 . 窒 素 発 生 物 質 と し て ア ジ 化 ナ ト リ ウ ム を 考 慮 に 入 れ て 窒 素 発 生 物 質 の 含 有 量 が 全 混 合 物 の 重 量 に 対 し て 5 0 ~ 5 5 % で あ る こ と を 特 徴 と す る 請 求 の 範 囲 第 1 項 ないし第 2 2 項 の い ず れ か 1 項 に 記 載 の 混 合 物 。

2 4 . 無 機 酸 化 剤 と し て 硝 酸 カ リ ウ ム を 考 慮 に 入 れ て 無 機 酸 化 物 の 含 有 量 が 全 混 合 物 の 重 量 に 対 し て 2 5 ~ 3 0 % で あ る こ と を 特 徴 と す る 請 求 の 範 囲 第 1 項 ないし第 2 3 項 の い ず れ か 1 項 に 記 載 の 混 合 物 。

2 5 . 予 粒 状 化 製 品 を 含 む 粒 子 (a) と 予 粒 状 化 製 品 を 含 ま ない 粒 子 (b) と を 含 ん で い る こ と を 特 徴 と す る 請 求 の 範 囲 第 1 5 項 ないし第 2 4 項 の い ず れ か 1 項 に 記 載 の 混 合 物 。

2 6 .

a) 窒 素 発 生 物 質 特 に ア ジ 化 ア ル カ リ 金 属 、 ア ジ 化 ア ル カ リ 土 類 金 属 あ る い は ア ジ 化 ア ン モ ニ ウ ム の 微 粒 子 お よ び 無 機 酸 化 剤 の 微 粒 子 を そ れ ぞ れ 1 μ m ~ 2 0 0 μ m の 粒 度 で 用 意 し 、

b) 前 記 a) 工 程 か ら の 微 粒 子 を 液 状 シ リ コ ン ゴ ム と 場 合 に よ っ て は 硬 化 剤 を 添 加 し た 状 態 で 混 合 し 、 そ の 場 合 の シ リ コ ン ゴ ム の 含 有 量 が 全 混 合 物 の 重 量 に 対 し て 1 3 ~ 2 8 % で あ り 、

c) 前記 b) 工程で混合された材料から $200\ \mu\text{m} \sim 12\ \text{mm}$ の粒度の粒子を生産し、

d) この粒子を硬化する、ことを特徴とする火工混合物の製造方法。

27.

a) 窒素発生物質特にアジ化アルカリ金属、アジ化アルカリ土類金属あるいはアジ化アンモニウムの微粒子およ

び無機酸化剤の微粒子をそれぞれ $1\ \mu\text{m} \sim 200\ \mu\text{m}$ の粒度で用意し、

b) 前記 a) 工程からの微粒子を結合剤および場合によっては結合剤に対する溶剤又は懸濁剤と混合し、

c) 前記 b) 工程で混合された材料から $20\ \mu\text{m} \sim 5\ \text{mm}$ の粒度の予粒状化製品を生産し、

d) 前記 c) 工程からの予粒状化製品を液状シリコンゴムと場合によっては硬化剤を添加した状態で混合し、その場合のシリコンゴムの含有量が全混合物の重量に対して $13 \sim 28\%$ であり、

e) 前記 d) 工程で混合された材料から $200\ \mu\text{m} \sim 12\ \text{mm}$ の粒度の粒子を生産し、

f) この粒子を硬化する、

ことを特徴とする火工混合物の製造方法。

28. 前記 b) 工程において結合剤を全混合物の重量に対して $1 \sim 5\%$ 添加することを特徴とする請求の範囲第 27 項記載の方法。

29. 前記 b) 工程において結合剤としてニトロセルロースを、溶剤としてアセトンを利用することを特徴とする請求の範囲第 27 項又は第 28 項に記載の方法。

30. アジ化物および硝酸塩の $1\ \mu\text{m} \sim 200\ \mu\text{m}$ の粒度への粉碎工程後に液状のシリコンゴムが場合によっては硬化剤と共に添加され、続いて混合物の粒状化が行われることを特徴とする請求の範囲第 3 項ないし第 2

5 項のいずれか 1 項に記載の火工混合物の製造方法。

3 1 . 母材成分のアジ化物および硝酸塩の粉碎工程後に中間粒状化工程が挿入され、その際に結合剤特にニトロセルロースが添加されることを特徴とする請求の範囲第 3 0 項記載の方法。

3 2 . 中間粒状化が 1 . 6 重量 % ニトロセルロースの添加およびニトロセルロースを良好に溶解し簡単に気化する溶剤特にアセトンの添加によって行われ、それに次いで粒状化および乾燥が行われることを特徴とする請求の範囲第 3 1 項記載の方法。

3 3 . 粘性が 2 0 ℃において 1 0 ~ 2 0 0 , 0 0 0 m P a s を示すシリコンゴムを利用することを特徴とする請求の範囲第 2 6 項ないし第 3 2 項のいずれか 1 項に記載の方法。

3 4 . 請求の範囲第 2 6 項ないし第 3 3 項のいずれか 1 項に記載の方法で得られた火工混合物。

3 5 . エアバッグのガス発生器用の推進剤として使用することを特徴とする請求の範囲第 1 項ないし第 2 5 項および第 3 4 項のいずれか 1 項に記載の火工混合物あるいは請求の範囲第 2 6 項ないし第 3 3 項のいずれか 1 項に記載の方法で製造された火工混合物の用途。

3 6 . ガス発生器が複数の流出開口 (2 0) を持った容器 (2) を有し、この容器 (2) の中に火工混合物 (3) および少なくとも一つの点火要素 (1 3 , 1 4)

が配置されていることを特徴とする請求の範囲第 3 5 項記載の用途。

3 7 . 請求の範囲第 1 項ないし第 2 5 項および第 3 4 項のいずれか 1 項に記載の火工混合物あるいは請求の範囲第 2 6 項ないし第 3 3 項のいずれか 1 項に記載の方法で製造された火工混合物を推進剤として含んでいることを特徴とする特にエアバッグ用のガス発生器。

3 8 . エアバッグの膨らまし中にガス発生器から点火された推進剤によって発生されるガスの大気圧におけるガス容積 1 リットル当たり 0 . 0 5 ~ 0 . 7 g の量の火工混合物 (3) を含んでいることを特徴とする請求の範囲第 3 7 項記載のガス発生器。

39. 複数の流出開口 (2 0) を持った容器 (2) を有し、この容器 (2) の中に火工混合物 (3) および少なくとも一つの点火要素 (1 3 , 1 4) が存在していることを特徴とする請求の範囲第 3 7 項又は第 3 8 項に記載のガス発生器。

40. 容器 (2) の少なくとも開口 (2 0) の範囲が、通気性の分離器 (2 3 , 2 4 , 2 5) によってエアバッグ容積 (3 1) から分離された空間範囲 (2 9) によって包囲されていることを特徴とする請求の範囲第 3 9 項記載のガス発生器。

41. 容器 (2) の少なくとも開口 (2 0) の範囲が空間範囲 (2 9) で包囲され、エアバッグの膨らまし

中に点火された推進剤によって前記の空間範囲 (2 9) 内にエアバッグ容積 (3 1) 内より高い圧力がかかるように前記の空間範囲 (2 9) が形成されていることを特徴とする請求の範囲第 3 9 項又は第 4 0 項に記載のガス発生器。

42. エアバッグの膨らまし中に容器 (2) の内部室に容器 (2) の外部より 2 倍以上高い圧力がかかることを特徴とする請求の範囲第 3 9 項ないし第 4 1 項のいずれか 1 項に記載のガス発生器。

43. 容器 (2) が多数の外周開口 (2 0) を備えた円筒状に形成されていることを特徴とする請求の範囲第 3 9 項ないし第 4 2 項のいずれか 1 項に記載のガス発生器。

44. 容器 (2) が 0 . 5 ~ 1 0 m m の壁厚の外周壁 (3 2) を有し、容器 (2) の材料が金属特にアルミニウム又はステンレス鋼、あるいはセラミックス材料特にケイ酸塩から成っていることを特徴とする請求の範囲第 3 7 項ないし第 4 3 項のいずれか 1 項に記載のガス発生器。

45. 空間範囲 (2 9) が容器 (2) の外周壁 (3 2) および分離器 (2 3 , 2 4 , 2 5) によって画成され、その分離器が、推進剤が燃焼する際に生じ容器から流出する少なくとも 0 . 3 m m の直径の固形微粒子を通過させないことを特徴とする請求の範囲第 4 0 項ないし

第44項のいずれか1項に記載のガス発生器。

46. 分離器(23, 24, 25)と容器(2)の外周壁(32)との間隔は、少なくとも開口(20)の範囲において、推進剤の燃焼に際して生じるガスが容器の開口(20)を通して音速で流出することを保証するように決められていることを特徴とする請求の範囲第40項ないし第45項のいずれか1項に記載のガス発生器。

47. 分離器(23, 24, 25)と容器(2)の外周壁(32)との間隔が少なくとも開口の範囲において3.5~5mmであることを特徴とする請求の範囲第46項記載のガス発生器。

48. 分離器が少なくとも一つの内側分離器要素(23)および少なくとも一つの外側分離器要素(24)を有していることを特徴とする請求の範囲第45項ないし第47項のいずれか1項に記載のガス発生器。

49. 分離器要素として編み目幅0.4~1mmの少なくとも一つの金属網(23)および編み目幅0.1~0.3mmの少なくとも一つの外側金属網(24)が設けられていることを特徴とする請求の範囲第48項記載のガス発生器。

50. 内側金属網(23)が0.05~0.5mmの金属線太さを有し、外側金属網(24)が0.05~0.3mmの金属線太さを有していることを特徴とする

請求の範囲第49項記載のガス発生器。

51. 耐熱材料から成るフィルタ(25)が内側分離器要素(23)と外側分離器要素(24)との間に設けられていることを特徴とする請求の範囲第48項ないし第50項のいずれか1項に記載のガス発生器。

52. エアバッグの膨らまし中にエアバッグが容器(2)および又は分離器(23, 24, 25)に接触することを防止する断熱材料から成る離間要素(30)が設けられていることを特徴とする請求の範囲第39項ないし第51項のいずれか1項に記載のガス発生器。

53. 火工混合物(3)が容器(2)の中に緩く積まれた形状で存在していることを特徴とする請求の範囲第39項ないし第52項のいずれか1項に記載の

ガス発生器。

5 4 . 容器 (2) 内の火工混合物 (3) が気密要素 (1 0 , 2 8) 特に合成樹脂薄膜あるいは金属薄膜によって大気と接触することを防止されていることを特徴とする請求の範囲第 3 9 項ないし第 5 3 項のいずれか 1 項に記載のガス発生器。

5 5 .

— 2 0 0 μ m ~ 1 2 m m の粒度の粒子の形のガス発生推進剤 (3) がその中に存在する容器 (2) と、

— 推進剤 (3) を点火するための少なくとも一つの点火要素 (1 3 , 1 4) と、

— 容器 (2) を少なくとも開口 (2 0) の範囲において包囲する空間範囲 (2 9) とを有し、

— この空間範囲 (2 9) が、前記容器 (2) を少なくとも開口 (2 0) の範囲において包囲し、また (a) 通気性の分離器 (2 3 , 2 4 , 2 5) によってエアバッグ容積 (3 1) から離間されているか、(b) エアバッグの膨らまし中に点火された推進剤 (3) によってこの空間範囲 (2 9) の中にエアバッグ容積 (3 1) 内におけるより高い圧力がかかるように形成されているか、または (c) 通気性の分離器 (2 3 , 2 4 , 2 5) によって画成され、膨らまし中にその中にエアバッグ容積 (3 1) 内におけるより高い圧力がかかるように形成されている、ことを特徴とするエアバッグ用のガス発生器。

5 6 . エアバッグの膨らまし中にガス発生器から点火された推進剤によって発生されるガスの大気圧におけるガス容積 1 リットル当たり 0 . 0 5 ~ 0 . 7 g の量の推進剤 (3) を含んでいることを特徴とする請求の範囲第 5 5 項記載のガス発生器。

5 7 . 請求の範囲第 4 2 項ないし第 5 4 項のいずれか 1 項に記載の特徴を有していることを特徴とする請求の範囲第 5 5 項又は第 5 6 項に記載のガス発生器。

5 8 .

ー エアバッグの膨らまし中にガス発生器から点火された推進剤によって発生されるガスの大気圧におけるガス

容積 1 リットル当たり 0.05 ~ 0.7 g の量のガス発生推進剤 (3) がその中に存在する容器 (2) と、

ー 推進剤 (3) を点火するための少なくとも一つの点火要素 (13 , 14) と

ー 容器 (2) を少なくとも開口 (20) の範囲において包囲する空間範囲 (29) とを有し、

ー この空間範囲 (29) が、容器 (2) を少なくとも開口 (20) の範囲において包囲し、また (a) 通気性の分離器 (23 , 24 , 25) によってエアバッグ容積 (31) から離間されているか、(b) エアバッグの膨らまし中に点火された推進剤 (3) によってこの空間範囲 (29) の中にエアバッグ容積 (31) 内におけるより高い圧力がかかるように形成されているか、または (c) 通気性の分離器 (23 , 24 , 25) によって画成され、膨らまし中にその中にエアバッグ容積 (31) 内におけるより高い圧力がかかるように形成されている、ことを特徴とするエアバッグ用のガス発生器。

59. 推進剤が $200\ \mu\text{m}$ ~ 12 mm の粒度の粒子の形をしていることを特徴とする請求の範囲第 58 項記載のガス発生器。

60. 請求の範囲第 42 項ないし第 54 項のいずれか 1 項に記載の特徴を有していることを特徴とする請求の範囲第 58 項又は第 59 項に記載のガス発生器。

61. 請求の範囲第 37 項ないし第 60 項のいずれ

か 1 項に記載の少なくとも一つのガス発生器を有していることを特徴とするエアバッグ装置。

【 発 明 の 詳 細 な 説 明 】

火工混合物およびエアバッグ用のガス発生器

本発明は、窒素発生物質、無機酸化剤および結合剤としてのシリコンゴムを含む粒子の形をした火工混合物に関する。更に本発明は、この火工混合物の製造方法および推進剤としてこの火工混合物を含んでいるエアバッグ用のガス発生器に関する。

ドイツ連邦共和国特許第 A 3 9 2 0 4 0 1 号公報において、ガス発生物質が充填されている円筒状の圧力容器の周りにチャンバが設けられているようなエアバッグ用のガス発生器が知られている。このチャンバはフィルタを包囲している。このフィルタは足側に配置された開口を通してガスで貫流される。ガスはフィルタをその長手方向に貫流し、チャンバの頭部側に配置された開口を通してエアバッグに到達する。かかるガス発生器はその圧力容器のために十分厚い壁厚を必要とする。更にフィルタを収容するために別のチャンバが必要である。これによってガス発生器は高価となっている。フィルタに基づく大きな流れ損失は質量流量を小さくし、即ちガス発生物質の点火からガスがエアバッグを充填するまでに長い時間がかかる。推進剤は錠剤の形をしている。

エアバッグ用の別のガス発生器が例えば米国特許第 3

9 0 7 3 3 0 号公報、同第 5 0 8 7 0 7 0 号公報および同第 5 1 4 9 1 2 9 号公報に記載されている。かかるガス発生器においても普通はペレット、錠剤あるいは円筒状成形体の形をした推進剤が利用されている。この成形体を割るために非常に大きなエネルギーが必要である。ガス発生器までのガスの長い経路によって一層のエネルギー損失が条件づけられる。

ヨーロッパ特許第 A 0 4 6 7 7 3 1 号公報は、アジ化アルカリ金属あるいはアジ化アルカリ土類金属と、無機酸化剤と、アルミノケイ酸塩の重縮合反応の生成物としての全組成の 5 ~ 4 0 % の含有量の無機結合剤とを含んでいる固形火工組成に関している。ヨーロッパ特許第 A 0 4 6 7 7 3 1 号公報（第 2 頁、第 4 2 ~ 4 5 行目参照）の場合、火工組成における有機結合剤は、それが有毒燃焼ガスの形成を必要とするので特に適さない。

ドイツ連邦共和国特許第A3727851号公報およびドイツ連邦共和国特許第A3744750号公報は、例えば黒鉛繊維、鉄繊維あるいはガラス繊維のような繊維を2～6重量%含んでいる片状体の形の火工組成に関している。点火性を向上するために片状体は特にケイ酸、フッ素エラストマおよびマグネシウムを含む被覆を有している。繊維は片状体を補強するために使用し、片状体に亀裂が生ずることを防止する。片状体の亀裂は片状体に望ましくない追加的表面を形成してしまい、この追加

的表面は片状体の燃焼速度を不測に加速してしまう。

特開昭63-57258号公報はステンレス鋼繊維から成る網の形をした緩衝材料を含んでいるエアバッグ用の火工組成に関している。運転席側のエアバッグ（一般に約60リットルの容積を有する）に対して87gのガス発生混合物が利用されている。助手席側のエアバッグ（一般に約120～150リットルの容積を有する）に対して400gのガス発生混合物が利用されている。この多量のガス発生混合物は、供給上の問題および混合物が燃焼する際に非常に強い加熱を生ずるという問題を生じ、その強い加熱はエアバッグの破裂を避けるためにガス発生器の構造によって防止しなければならない。

ドイツ連邦共和国特許出願公開第2334063号公報およびドイツ連邦共和国特許出願公開第2351379号公報には、78～92重量%塩素酸あるいは過塩素酸酸化剤を含む合成粉末において無窒素の酸素含有結合剤としてシリコンゴムを利用することが記載されている。そのシリコンゴムの好適な含有量は8～14.6重量%であるとされている。この限界以上の結合剤含有量においては、燃焼の際に過大な一酸化炭素含有量が生ずる。合成粉末は長さ30mmおよび直径4.3mmの茎の形に圧縮成形される（ドイツ連邦共和国特許出願公開第2351379号公報、第8頁参照）。

特開昭50-040487号公報には、アジ化金属お

よび無機酸化剤を含む火工混合物への SiO_2 を含む無機結合剤の添加について記載されている。この公報で、結合剤の含有量が10%より多い場合、火工組成

の点火が非常に遅くなるので、そのような含有量は実際に適用されないことが報告されている。

1992年11月26日付公告のドイツ連邦共和国特許第A 4 1 1 6 8 7 9号公報には、アジ化金属、酸化剤およびニトロセルロースから成り、ホウ素および硝酸カリウムを含む急速に燃焼する点火剤によって被覆されている粒子の形をしたガス発生混合物が記載されている。この粒状のガス発生混合物はガス発生質量に対して35%の含有量のシリコンゴムを与えられ、フィルム状の弾性層の形に成形される。ここには粒子の形をしたアジ化金属、酸化剤およびシリコンゴムを基礎とした混合物をエアバッグにおける推進剤として利用することは教示されていない。

従来公知のエアバッグ用の火工混合物の欠点は、大きな包装密度を得るためおよび溶離を避けるために、錠剤、円筒状体あるいはフィルムの形で利用しなければならないことにある。このことは、有用な反応表面が小さいのでエアバッグを膨らますために多量の混合物を必要とする。更に火工混合物が燃焼する際に多量の強いアルカリ物質（例えば K_2O 、 Na_2O ）が生ずる。このアルカリ物質はケイ酸塩基の無機結合剤を利用するにも拘わら

ず僅かしか中和されない。

本発明の目的は、上述した従来の欠点を少なくとも部分的に除去すること、即ち特に、公知の混合物より僅かな量で利用でき、広い温度範囲にわたって良好な燃焼特性を表し、その燃焼の際に有毒燃焼生成物をほとんど生じないようなエアバッグ用に適した火工混合物を供給することにある。

本発明によればこの目的は、窒素発生物質特にアジ化アルカリ金属、アジ化アルカリ土類金属あるいはアジ化アンモニウム、無機酸化剤および結合剤としてのシリコンゴムを含む粒子の形をした火工混合物において、前記粒子がそれぞれシリコンゴムで結合された窒素発生物質および無機酸化剤の $1\mu m \sim 200\mu m$ の大きさの複数の微粒子を含み、シリコンゴムの含有量が全混合物の重量に対して13～28%であることによって達成される。

本発明に基づく火工混合物はエアバッグ・ガス発生器の公知の推進剤に比べて

大きな利点を有する。本発明に基づく混合物は、それが粒状化された例えば粒状・片状形状あるいは射出成形・片状形状をしているので、燃焼の際に常に同じ大きさの燃焼表面積が存在するという利点を有する。従って高压容器の内部における燃焼挙動が再現できる。燃焼は点火に関係して全面方向にないしは球状に行われる。点火の時点からその完全な燃焼までの火工混合物の転化も顕著に再現できる。燃焼時間にわた

る燃焼圧力はどんな時点でも非常に小さく同じである。最大ガス圧も小さい。このことは更に、本発明に基づく火工混合物を利用することによってエアバッグ用のガス発生器において薄肉の容器を利用することを可能にする。

本発明に基づく火工混合物は一般に少なくとも $80\ \mu\text{m}$ 、好適には $200\ \mu\text{m}$ ~ $12\ \text{mm}$ 、特に有利には $500\ \mu\text{m}$ ~ $4\ \text{mm}$ の粒度、最も好ましくは $800\ \mu\text{m}$ ~ $2.5\ \text{mm}$ の粒度の粒子の形をしている。この粒子の粒度に対して挙げた値は混合物における平均粒度に関係し、即ち幾つかの粒子はこの粒度の範囲外にあるが、粒子の大部分は上述の範囲内に位置していなければならない。粒子の粒度はろ網によって決定される。

粒子は窒素発生物質および無機酸化剤の微粒子を含んでいる。この微粒子の平均的な大きさは全般的には $1\ \mu\text{m}$ ~ $200\ \mu\text{m}$ 、好適には 2 ~ $100\ \mu\text{m}$ 、特に有利には 2 ~ $80\ \mu\text{m}$ である。この微粒子の製造は例えば窒素発生物質および無機酸化剤を公知の方法で例えばピン形粉砕機あるいはロータ形粉砕機により所望の大きさに別個に粉砕することで行われる。

窒素発生物質は特にアジ化アルカリ金属、アジ化アルカリ土類金属あるいはアジ化アンモニウムである。しかし例えばテトラゾール誘導体、例えばグアニジニウム-5, 5'-アザテトラアゾラートのような有機窒素発生物質も採用できる。アジ化アルカリ金属特にアジ化ナ

トリウム、アジ化カリウムあるいはその混合物が特に有利である。アジ化ナトリウムが最も有利である。

無機酸化剤は例えば、金属硝酸塩、金属酸化物、金属塩素酸塩および金属過塩

素酸塩のグループから選択され、その場合金属硝酸物と金属酸化物（例えばテルミット材料）および金属硝酸塩特にアルカリ金属硝酸塩あるいはアルカリ土類金属硝酸塩が有利である。特に有利には無機酸化剤は硝酸カリウム、硝酸ナトリウムあるいはその混合物を含んでいる。特に有利な実施態様において窒素発生物質はアジ化ナトリウムであり、無機酸化剤は硝酸カリウムである。

好適には窒素発生物質の含有量は、特に窒素発生物質としてアジ化ナトリウムを考慮に入れて全混合物の重量に対して35～60%であり、無機酸化剤の含有量は、無機酸化剤として硝酸カリウムを考慮に入れて全混合物の重量に対して20～45%である。窒素発生物質および無機酸化剤の範囲に対するこの含有量は、アジ化ナトリウムないし硝酸カリウムに対して考慮され、即ち混合物におけるこれらの物質の分子含有量に関する。窒素発生物質ないし無機酸化剤として他の化学的化合物を利用する場合、上述の%範囲はその都度利用される物質の分子量に相応して変化する。

他の観点において本発明は、窒素発生物質、特にアジ化アルカリ金属あるいはアジ化アルカリ土類金属、アル

カリ金属硝酸塩および又はアルカリ土類金属硝酸塩から成る無機酸化剤およびシリコンゴムを含む無毒ガスを発生する推進剤用の粒子の形をした火工混合物に関し、アジ化物35～60重量%、硝酸塩20～45重量%、シリコンゴム13～28重量%を含有し、粒子の形のアジ化物および硝酸塩が1～200 μ mの大きさを有し、粒子のカサ（積み重ね）密度が0.35～1.2g/cm³であることを提案する。

窒素発生物質の含有量は特に好適には、窒素発生物質としてアジ化ナトリウムを考慮して全混合物の重量に対して48～58%であり、最も好ましくは50～55%である。無機酸化剤の含有量は特に好適には、無機酸化剤として硝酸カリウムを考慮して全混合物の重量に対して25～33%である。

本発明に基づく粒子における窒素発生物質および無機酸化剤の微粒子はシリコンゴムで結合され、ここで用語「結合」は、微粒子がシリコンゴムで貼着され、これにより少なくとも部分的に包囲されることも意味している。本発明に基づく

粒子は内部が海綿状の多孔質構造をしている。粒子の多孔質構造に対する大きさとして、かさ密度ないし粒子のかさ密度と密集体の理論的密度との比率が利用される。本発明に基づく粒子は好適には、火工混合物における個々の成分の比密度およびそれぞれの成分の含有量から計算された理論的密度の20～70%特に

は20～50%、最も好ましくは20～35%のかさ密度を有する。アジ化ナトリウム53.4重量%、硝酸カリウム27.3重量%、シリコンゴム19.3重量%の成分を含んでいる本発明に基づく特に優れた混合物は、 0.45 g/cm^3 のかさ密度において、アジ化ナトリウム(1.85 g/cm^3)、硝酸カリウム(2.09 g/cm^3)およびシリコンゴム(約 1.2 g/cm^3)に対する比密度から計算され約 1.7 g/cm^3 に達する理論的密度の約26%のかさ密度を有する。

本発明に基づく火工混合物の場合、窒素発生物質および無機酸化剤の微粒子に対する結合剤として全混合物の重量に対して13～28%の含有量のシリコンゴムが利用されている。シリコンゴムの含有量は好適には全混合物の重量に対して15～25%であり、有利には17～23%である。結合剤としてのシリコンゴムによって微粒子の粒状化は特に簡単且つ安価に実施できる。

本発明に基づく混合物の他の大きな利点は、これが驚くべきことに -40°C ～ $+100^{\circ}\text{C}$ の温度範囲においてほぼ一定の燃焼特性を表すことにある。これは特にエアバッグにおける推進剤として利用するのに快適である。何故ならば、エアバッグは非常に広い温度範囲にわたってほぼ一定した燃焼挙動を示さねばならないからである。本発明に基づく混合物の温度に関する燃焼特性の変化は、一般に錠剤あるいは円筒状体の形で存在するエアバッグ

用の公知のそれよりも著しく勝っている。更に結合剤としてのシリコンゴムの利用は、エアバッグの約15年の最大耐用期間にわたって粒子の機械的な耐摩強度および破壊強度を保証する。自動車において普通である振動および衝撃パルスが推進剤の機能に不利に影響を与えることはない。

結合剤としてシリコンゴムを利用する場合の他の利点は、燃焼過程においてシ

リコンゴムから特に二酸化ケイ素および二酸化炭素が生じ、これが窒素発生物質および酸化剤の分解によって生ずる例えば酸化ナトリウム (Na_2O) あるいは酸化カリウム (K_2O) のようなアルカリ土類金属酸化物あるいはアルカリ金属酸化物と反応する。即ち例えば高毒性で強いアルカリ性の酸化物 Na_2O および K_2O から SiO_2 ないし CO_2 との反応によって、ケイ酸塩例えば Na_2SiO_3 および K_2SiO_3 ないし炭酸塩例えば Na_2CO_3 および K_2CO_3 のような無害の生成物が生ずる。

本発明に基づく火工混合物の他の驚くべき利点は、その効率がエネルギー提供結合剤系と公知の推進剤に比べて短い反応時間とに条件づけられて極めて高いことである。従って他の推進剤に比べて本発明に基づく混合物は非常に少量しか必要とされない。しかも有機材料の含有量が高いにも拘わらず燃焼過程において、例えば CO のような有毒ガスがほとんど発生しない。今までの燃焼ガスの

測定では CO 含有量は $400 \sim 500 \text{ ppm}$ であった。この CO 含有量はエアバッグへの利用にとって特に適している。

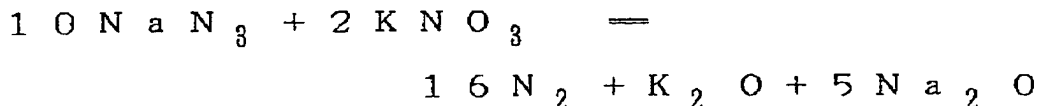
本発明に基づく火工混合物を利用する場合、エアバッグを充填するために非常に僅かな量で済む。これは更に、火工混合物を燃焼するための容器が非常に小さくて簡単な構造で済むという結果を生ずる。

適当な種類のシリコンゴムの特殊な例は、例えばドイツの Wacker Chemie 社製の製品 Elastosil M4500 (今まで RTVM 521)、Giessmasse 56 および RTVM 622 である。しかし他のシリコンゴムも適用される。本発明における「シリコンゴム」としてはゴム弾性状態から硬化状態に移行する材料が対象となっている。この材料は基礎重合体として化学的橋掛け反応し易いグループ例えば $\text{H}-$ 原子、 $\text{OH}-$ およびビニル基を有するポリ有機シロキサンを含んでいる。更にゴムに補強体として、ゴムの機械的および化学的な挙動に影響を与える種類および量の充填物質が入れられる。特に火工混合物の点火の場合において冷加硫 (RTV) - シリコンゴム材料が有利であり、その場合単成分系並びに二成分系が適用される。単成分系は室温において空気湿度に影響を与えながらゆっくり重合し、その場合化学的橋掛けは一般に SiOH 基の凝縮によって $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 化合物を形成しながら

ら行われる。二成分ゴムの場合化学的橋掛け体あるいは硬化剤と

して例えばケイ酸エステル（例えばエチルケイ酸塩）あるいはスズ有機化合物から成る混合物が利用され、その場合化学的橋掛け反応として例えば $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 化合物の形成はアルコール分解によって行われる。更にシリコンゴムは、例えばクロルアロマト、エステル、エポキシドの有機機能基、ビニルー、アリルー、アミノー、カルボキシルー又はアルコキシ基の単量体（モノマー）あるいは高分子格子に組み入れられた金属原子例えば Al 、 Ti 、 Ni も含んでいる。しかしエアバッグ用には、例えばハロゲンー、ホウ素ー、硫黄含有単量体のような有毒燃焼生成物を生ずるような単量体は好ましくなく、出来るかぎり僅かな量しか利用しないようにしなければならない。

窒素発生物質と無機酸化剤との反応は、火工混合物の点火の際にガスとして主に下記の反応式に応じて純粋な窒素を発生する（窒素発生物質としてアジ化ナトリウムが、無機酸化剤として硝酸カリウムが利用される）。



驚くべきことに粒状化された本発明に基づく火工混合物は、自動車製造者の仕様で要求される運転席側のエアバッグに対する膨らまし時間 20 ～ 40 ms で、および助手席側のエアバッグに対する膨らまし時間 50 ～ 70 ms でエアバッグを膨らませるのに十分に急速に燃焼す

る。更に粒状化された火工混合物は錠剤の形に圧縮して利用される公知の推進剤よりも安価に製造できる。

本発明の他の重要な観点は、本発明に基づく混合物が既に十分な燃焼速度を有するので、窒素発生物質および無機酸化剤の微粒子が特に高速燃焼点火混合物例えばホウ素含有混合物で被覆されないことにある。

本発明の有利な実施態様において、火工混合物は、別の結合剤で結合された複数の 20 μm ～ 5 mm の大きさの予粒状化製品を含んでいる。特に好適には予粒

状化製品の粒度は $100\mu\sim 3\text{mm}$ であり、最も好ましくは $200\mu\text{m}\sim 600\mu\text{m}$ である。

他の結合剤の含有量は有利には別の物質に関して非常に僅かであり、即ち予粒状化製品を結合するのに丁度十分である含有量である。特に有利には他の結合剤の含有量は全混合物の重量に関して $0.8\sim 5\%$ であり、特に最も好ましくは $1\sim 3\%$ である。

他の結合剤はこれが火工混合物の燃焼特性に対して不利に作用しないことを前提として任意の結合剤でよい。適当な結合剤の例はシェラック、ゴム結合剤および特にニトロセルロースである。特に有利な観点において、予粒状化製品を含む本発明に基づく混合物は、アジ化ナトリウム 52.5 重量%、硝酸カリウム 26.9 重量%、ニトロセルロース 1.6 重量%、シリコンゴム 19.0 重量%の成分を含んでいる。

本発明の他の目的は、予粒状化製品を含む粒子 (a) と予粒状化製品を含まない粒子 (b) とを含んでいる火工混合物にある。成分 (a) と成分 (b) の含有量の変化によって火工混合物の燃焼特性は大きく変更できる。予粒状化製品を含む粒子は全般的に大きな反応表面を持った高多孔性の組織を有しており、これは混合物を急速に燃焼する効果を有する。予粒状化製品を含まない粒子は全般的に小さな反応表面を有し、遅い燃焼挙動を示している。粒子 (a) と (b) の混合物を準備することによって、火工混合物の燃焼特性の変更が達成される。かかる混合物は好適には $1\sim 99$ 重量% 粒子 (a) と $99\sim 1$ 重量% 粒子 (b)、特に有利には $10\sim 90$ 重量% 粒子 (a) と $90\sim 10$ 重量% 粒子 (b) を含んでいる。

他方では本発明に基づく火工混合物の燃焼挙動は、種々の粒度の粒子および又は種々の大きさの微粒子を含む粒子の混合物を利用することによっても変更できる。この場合全般的に、燃焼速度は窒素発生物質および無機酸化剤の微粒子の大きさが小さくなるほど、および粒子の大きさが小さくなるほど増大する。本発明に基づく混合物をエアバッグに利用する場合例えば、約 $200\sim 600\mu\text{m}$ の大きさの予粒状化製品から作られた約 $1\sim 2.5\text{mm}$ の粒度の粒子が適しているこ

とが分かっている。

本発明の他の観点は、

a) 窒素発生物質特にアジ化アルカリ金属、アジ化アルカリ土類金属あるいはアジ化アンモニウムの微粒子および無機酸化剤の微粒子をそれぞれ $1\ \mu\text{m} \sim 200\ \mu\text{m}$ の粒度で用意し、

b) 前記 a) 工程からの微粒子を液状シリコンゴムと場合によっては硬化剤を添加した状態で混合し、その場合のシリコンゴムの含有量が全混合物の重量に関して $13 \sim 28\%$ であり、

c) 前記 b) 工程で混合された材料から $200\ \mu\text{m} \sim 12\text{mm}$ の粒度の粒子を生産し、

d) この粒子を硬化する、

ことを特徴とする火工混合物の製造方法に関係している。

窒素発生物質および無機酸化剤の微粒子の準備は例えば微粒子を別個に必要な大きさに粉碎することによって行われ、即ち例えばロータ形粉碎機あるいはピン形粉碎機のような粉碎機における粉碎によって行われる。粉碎された微粒子と液状シリコンゴムとの（必要な場合には）硬化剤を添加した状態における混合は練り機において行われ、その場合、均質な混合物を得ることに注意する。粒子は例えば湿ったシリコンゴム混合物を例えば $200 \sim 600\ \mu\text{m}$ の所望の編み目のろ網を通して圧搾することによって行われ、その場合、（これが望まれる場合）得られた粒子は乾燥後にろ網によって細かい粒子が分離除去される。粒子の硬化処理は液状シリコンゴムの固化

処理を含み、例えば粒子を必要な時間にわたって高められた温度に維持することによって行われる。

本発明の他の観点は、

a) 窒素発生物質特にアジ化アルカリ金属、アジ化アルカリ土類金属あるいはアジ化アンモニウムの微粒子および無機酸化剤の微粒子をそれぞれ $1\ \mu\text{m} \sim 200\ \mu\text{m}$ の粒度で用意し、

b) 前記 a) 工程からの微粒子を結合剤および場合によっては結合剤に対する溶剤又は懸濁剤と混合し、

c) 前記 b) 工程で混合された材料から $20\mu\text{m} \sim 5\text{mm}$ の粒度の予粒状化製品を生産し、

d) 前記 c) 工程からの予粒状化製品を液状シリコンゴムと場合によっては硬化剤を添加した状態で混合し、その場合のシリコンゴムの含有量が全混合物の重量に関して $13 \sim 28\%$ であり、

e) 前記 d) 工程で混合された材料から $200\mu\text{m} \sim 12\text{mm}$ の粒度の粒子を生産し、

f) この粒子を硬化する、

ことを特徴とする火工混合物の製造方法に関する。

本発明に基づく方法のこの実施態様において、微粒子はこれが必要な大きさにされた後で結合剤および好適には結合剤用の溶剤あるいは懸濁剤と混合される。結合剤の含有量は好適には全混合物の重量に関して $1 \sim 5\%$ であり特に有利には $1 \sim 3\%$ である。適当な結合剤の例は

ニトロセルロース、シェラックあるいはエラストマー結合剤例えばゴム結合剤である。好適には結合剤は微粒子に添加する前あるいは添加後に溶剤あるいは懸濁剤に溶解されるか懸濁される。適当な溶剤の例は、結合剤を良好に溶解し同時に容易に気化でき、窒素発生物質および無機酸化剤の微粒子がその中にほとんど溶解しないような溶剤である。それに適した溶剤は例えばアセトンおよびメチルエチレンケトンのようなケトン、例えばエタノールのようなアルコールおよび例えばエチルアセテートのようなエステルである。結合剤と溶剤との適当な組合わせの例は、ニトロセルロース／アセトン、セラック／エタノールおよびエラストマー結合剤／エチルアセレートである。

微粒子と結合剤との混合後、得られた材料は好適にはパスタ状から破片状態まで部分的に乾燥される。この部分的に乾燥された材料から予粒状化製品が、例えば $200 \sim 600\mu\text{m}$ の大きさのろ網を通して材料を圧搾することによって生産され、その場合、続いて場合によっては細かい粒子の分離除去が行われる。得られ

た予粒状化製品はそれからシリコンゴムと混合する前に乾燥される。シリコンゴムとの混合、粒子の生産および粒子の硬化は上述したように行われる。

本発明はその優先的な観点において、アジ化物および硝酸塩の $1\ \mu\text{m} \sim 200\ \mu\text{m}$ の粒度への粉碎工程後に液

状のシリコンゴムが場合によっては硬化剤と共に添加され、続いて混合物の粒状化が行われることを特徴とする火工混合物の製造方法に関係している。母材成分のアジ化物および硝酸塩の粉碎工程後に中間粒状化工程が入れられ、その際に結合剤特にニトロセルロースが添加される。特に有利には中間粒状化は $1 \sim 3$ 重量% 好適には 1.6 重量% ニトロセルロースの添加およびニトロセルロースを良好に溶解し簡単に気化する溶剤特にアセトンの添加によって行われ、それに次いで粒状化および乾燥が行われる。

本発明に基づく粒子の製造方法に採用されるシリコンゴムは好適には 20°C において $10 \sim 200000\ \text{mPa}\cdot\text{s}$ の粘性を有している。シリコンゴムの粘性は特に、粒子の形に成形しようとする微粒子ないし予粒状化製品の大きさに関係する。大きな母材材料の場合、全般的に高い粘性のシリコンゴムが利用される。特に有利にはシリコンゴムの粘性は、 20°C において $10 \sim 50000\ \text{mPa}\cdot\text{s}$ の範囲にあり、最も好ましくは 20°C において $10000 \sim 30000\ \text{mPa}\cdot\text{s}$ の範囲にある。

本発明の他の対象は上述した製造方法で得られた火工混合物にある。

本発明に基づく火工混合物は好適にはエアバッグのガス発生器用の推進剤として利用される。本発明に基づく火工混合物を利用するためのガス発生器として、エアバ

ッグ用の従来公知の任意のガス発生器が適用される。本発明に基づく火工混合物を利用することによって、ガス発生器を従来技術に比べてかなり簡単におよび又は小形にすることができる。全般的に本発明に基づく火工混合物を利用するためのガス発生器は複数の流出開口を持った容器を有し、この容器の中に火工混合物および火工混合物に対する少なくとも一つの点火要素が配置されている。

本発明の目的は推進剤として本発明に基づく火工混合物を含んでいる特にエアバッグ用のガス発生器にもある。本発明に基づく火工混合物の高い効率ないし有効性によって、ガス発生器は望ましくはエアバッグの膨らまし中にガス発生器から点火された推進剤によって発生されるガスのガス容積1リットル当たり0.05～0.7g特に0.08～0.45gおよび最も好ましくは0.1～0.3gの量の火工混合物を含んでいる。これに対して従来におけるエアバッグ用のガス発生器は、エアバッグの膨らまし中にガス発生器から点火された推進剤によって発生されるガスのガス容積1リットル当たり1g以上の量の推進剤を含んでいる。本発明に基づく混合物はこれに対して驚くほど非常に少ない量を利用すればよく、例えば12リットル形エアバッグには4.5gの混合物によって、60リットル形エアバッグには12gの混合物を利用することによって良好な結果が得られる。その

場合このガス容積とは、推進剤の燃焼によって生ずるガスの標準圧力におけるガス容積を意味している。(エアバッグ容積に対するこの値に関して、これが通常は反応ガスの上記した容積の値よりも小さく、例えば60リットル形エアバッグを膨らますために80～140リットルのガス容積が必要であることに注意されたい)。本発明に基づく混合物は勿論この大きさのエアバッグに対して利用されるだけでなく、例えば100リットル以上の容積の大きなエアバッグにも利用できる。

このガス容積の測定は、密閉タンクの中で行われ、特に例えば10～20gの推進剤が高圧容器の中に存在する容積 V_0 。(例えば60リットル)のタンクの中で行われる。タンクの内部容積は推進剤の点火前における約1atmの大気圧 P_0 における容積である。推進剤の点火後にタンク内において値 P_{max} まで圧力上昇が認められる。この圧力上昇($P_{max} - P_0$)から大気圧(約1atm)における反応ガスの容積 V_1 が決定される。

$$V_1 = (P_{max} / P_0) \cdot V_0$$

本発明に基づく混合物によるガス発生器は好適には複数の流出開口を持った容器を有し、この容器の中に火工混合物および少なくとも一つの点火要素が存在し

ている。点火要素は従来公知であり、例えばホウ素と硝酸カリウムとの混合物である。点火要素は特に推進剤と混合されず、それと別個に配置される。更に本発明に基づく火工

混合物に対する点火要素に関して、これが本発明に基づく混合物が高い効率を有するという理由から従来に比べて少量にできることに注意されたい。更に、点火の際に粒子が角に押し込まれないように、一つあるいは複数の点火要素が容器の中に配置されるようにする。その代わりに一つあるいは複数の点火要素を、火工混合物ができるだけ一様に点火できるように配置する。円筒状容器の場合、これは一つあるいは複数の点火要素が容器の内部に配置される小形の中空円筒状をしていることによって達成される。点火要素の点火は公知のように例えば衝撃波によって機械的に行われるか電氣的に行われる。

本発明に基づくガス発生器に対する容器は例えば円周に例えば通路の形をした多数の開口を持って円筒状に形成される。しかしこの容器は別の形状に例えば従来のエアバッグのように円環形にすることもできる。更に特にエアバッグ用の容器は、それがエアバッグの膨らまし中にその内部に推進剤の点火によって生ずる圧力に耐えるように形成されている。本発明に基づく火工混合物の他の利点は、この圧力が混合物の高い効率に基づいて従来公知のガス発生器よりも非常に低いということにある。容器はそれが20バール以上の圧力好適には20~100バールおよび特に有利には50~60バールの圧力に耐えるように形成される。従来のエアバッグ・ガス発生器の場合、一般に600バールまでの非常に大きな圧力

が発生される。

本発明に基づく火工混合物を利用した際にガス発生器の容器の中で生ずる低い圧力は容器を非常に薄い壁厚にすればよくし、これによって容器の製造は簡単且つ安価となる。即ち例えば、0.5~10mmの壁厚の円周壁を有する容器が適している。その場合、容器の材料は金属特にアルミニウム又はステンレス鋼、特に有利にはアルミニウム、あるいはセラミックス材料又はガラス材料、特にケイ

酸塩から成っている。容器の実施態様に応じて特に壁厚は、後述するような分離器を利用する場合には 0 . 5 ~ 2 m m の範囲に、あるいは分離器なしでは 4 ~ 1 0 m m の範囲にある。上述した壁厚のアルミニウム容器の製造は技術的に例えば深絞り加工で簡単にできる。本発明の意味における分離器は特にフィルタないしろ網を意味する。

本発明に基づく火工混合物は容器の中に緩く積み重ねた形状で存在し、即ち火工混合物の充填密度は上述した有利なかさ密度よりも大きくする必要はない。更に容器内における火工混合物は密封要素特に合成樹脂薄膜あるいは金属薄膜によって大気との接触が防止されるようにする。この密封要素は容器の内部並びに外部に設けられる。密封要素は、容器が推進剤が点火した際にはじめて開かれ大気との接触を行わせる「設定破断箇所」付きの密閉容器として形成されているとき、この容器自体で形

成できる。

容器における開口あるいは「設定破断箇所」は沢山形成され、その場合円形の開口が有利である。この開口の数および直径はその都度の容器の構造に関して変化する。本発明に基づく火工混合物が 4 . 5 g 装填され 1 2 リットル形エアバッグを膨らませるために使用される内部容積 1 0 c m ³ の円筒状容器に対しては、例えば容器の円周壁に直径 2 . 5 m m の 2 8 個の孔が設けられることが有利である。これらの孔の直径は好適には 1 m m ~ 5 m m 特に有利には 2 m m ~ 3 m m にされる。

推進剤の再生可能な燃焼に対して、エアバッグの膨らまし中に容器の内部に容器の外側よりも 2 倍以上の高い圧力がかかることが有利である。このようにして燃焼によって生ずるガスは音速で容器の開口を流れるので、容器の内部室内における燃焼を容器の外側における事象から分離することができる。この関係において用語「膨らまし中」とは、容器と外側との差圧がすでに点火要素の点火中に存在してはならず、これが好適にはこの差圧が推進剤の全燃焼中に存在することを意味する。

ガス発生器の容器は本発明の有利な実施態様において、少なくとも開口の範囲

が空間範囲で包囲され、この空間範囲は通気性の分離器によって本来のエアバッグ容積から、即ち分離器とエアバッグ外皮との間の容積から分離されている。この空間範囲は、エアバッグの膨らまし中

に点火された推進剤によってこの空間範囲にエアバッグ容積よりも高い圧力が生ずるようにも形成される。分離器の他の機能は、火工混合物が燃焼した際に容器から振り出される固形微粒子に対する捕捉要素として使用することにある。その場合、分離器が好適にはこれが全くあるいはほんの僅かしか圧力減少作用をしないように形成されることに注意する。分離器の主目的は、流出する粒子を捕捉すること、燃焼すること並びに束状の高温ガス噴射流を広げることにある。広げられたガス噴射流はエアバッグの織物に対して危険はない。従って折り畳まれたエアバッグはガス発生器に密接して支持できる。

本発明の意味における良好な空間範囲は例えば、好適には4～10mmの大きな壁厚の容器を利用し、この中に開口が通路として例えば孔あるいはノズルとして形成されていることによって生ずる。その通路は真っ直ぐあるいは湾曲して容器壁を貫通して延びる。

分離器が存在する場合、その空間範囲は好適に容器の円周壁および分離器によって境界づけられ、この分離器は、推進剤が燃焼する際に生じ容器から流出する少なくとも0.3mm特に有利には少なくとも0.1mmの直径の固形微粒子を通過させない。分離器は一つあるいは複数の層から構成される。例えば分離器は少なくとも一つの内側分離器要素および少なくとも一つの外側分離器要素を有し、その場合、有利な実施態様において、分離

器要素として大きな編み目幅の内側金属網および細かな編み目幅の外側金属網が設けられている。金属網は例えばステンレス鋼から作られる。粗い金属網の内のり編み目は好適には0.4～1mmであり特に有利には0.5～0.8mmであり、外側金属網の内のり編み目は好適には0.1～0.3mmであり特に有利には0.1～0.25mmである。内側金属網の線太さは好適には0.05～0.5mmであり、外側金属網の線太さは好適には0.05～0.3mmである。金

属網の高さは全般的に線太さの2倍に相応している。内側金属網と外側金属網との間に場合によっては間隔要素が設けられる。更に例えば耐熱性材料例えば石棉から成るフィルタ要素も個々の分離器要素の間に配置される。更に細かい金属網の外側にこの金属網を機械的に安定するために使用する他の粗い金属網が設けられるように、分離器を構成することもできる。

分離器は全般的に開口の範囲において容器の円周壁に直接接してはならず、好適には間隔要素によって容器の円周壁から所定の間隔を維持されている。この間隔要素は例えば容器の周りに敷設されたコイルばねとしてあるいは容器の外壁に存在する突起として形成される。他方では分離器は固定リングによって容器から所望の間隔を保持することもできる。分離器と容器との間隔は好適には、推進剤が燃焼する際に生ずるガスが容器の開口を通

って音速で流出することを保証するように決められている。実際にこの間隔は2 ~ 8 mm 好適には3 ~ 6 mm であり、特に有利には3.5 ~ 5 mm であるとよい。

更に、エアバッグの膨らまし中にエアバッグ外皮が容器と接触することおよび分離器が存在する場合にはこの分離器と接触することを防止するために、断熱材料例えばセラミックス材料から成る補助的な間隔要素が設けられる。このようにしてエアバッグ外皮の過熱による亀裂の危険は避けられる。

本発明の他の実施態様は、

- 200 μ m ~ 12 mm の粒度の粒子の形のガス発生推進剤がその中に存在する容器と、
- 推進剤を点火するための少なくとも一つの点火要素と、
- 容器を少なくとも開口の範囲において包囲する空間範囲とを有し、
- この空間範囲が、(a) 通気性の分離器によってエアバッグ容積から境界づけられているか、(b) エアバッグの膨らまし中に点火された推進剤によってこの空間範囲の中にエアバッグ容積内におけるより高い圧力がかかるように形成されているか、(c) 通気性の分離器によって境界づけられ、膨らまし中にその中にエアバッグ容積内におけるより高い圧力がかかるように形成されている、

ことを特徴とするエアバッグ用のガス発生器に関する。

混合物を粒状形状にすることによって、推進剤は従来技術に比べてかなり少量にでき、エアバッグの膨らまし中に点火された推進剤によってガス発生器から発生されるガスのガス容積 1 リットル当たり好適には 0.05 ~ 0.7 g で済む。このガス発生器は更に上述した技術的な一つあるいは複数の特徴を含んでいる。

本発明の他の実施態様は、

- ー 点火された推進剤によるエアバッグの膨らまし中にガス発生器から発生されるガスの大気圧におけるガス容積 1 リットル当たり 0.05 ~ 0.7 g の量のガス発生推進剤がその中に存在し複数の排出開口を有する容器と、
- ー 推進剤を点火するための少なくとも一つの点火要素と、
- ー 容器を少なくとも開口の範囲において包囲する空間範囲とを有し、
- ー この空間範囲が、(a) 通気性の分離器によってエアバッグ容積から境界づけられているか、(b) エアバッグの膨らまし中に点火された推進剤によってこの空間範囲の中にエアバッグ容積内におけるより高い圧力がかかるように形成されているか、(c) 通気性の分離器によって境界づけられ、膨らまし中にその中にエアバッグ容積内におけるより高い圧力がかかるように形成されて

いる、

ことを特徴とするエアバッグ用のガス発生器に関する。

推進剤は好適には 200 μ m ~ 12 mm の粒度の粒子の形をしている。このガス発生器も更に上述した技術的な一つあるいは複数の特徴を含んでいる。

最後に本発明は上述したガス発生器の一つを有するエアバッグ配置構造に関する。即ち例えば、エアバッグを複数の小形のガス発生器で同時に膨らませることができる。

以下本発明を第 1 図 ~ 第 5 図に示した実施例を参照して詳細に説明する。

第 1 図は本発明に基づくガス発生器の第 1 の実施例の断面図、

第 2 図は本発明に基づくガス発生器の第 2 の実施例の断面図、

第 3 図は本発明に基づくガス発生器の第 3 の実施例の断面図、

第 4 図は本発明に基づくガス発生器用の分離器の第 1 の実施例の断面図、およ

び、

第 5 図は本発明に基づくガス発生器用の分離器の第 2 の実施例の断面図である。

第 1 図は本発明に基づくガス発生器の第 1 の実施例を縦断面図で示している。

ガス発生器 1 は金属（例えばアルミニウムあるいはステンレス鋼）で作られた容器 2、粒状の推進剤 3、点火開口 5 付きの閉鎖蓋 4、金属網 2 3、2 4 とこの両金属網 2 3、2 4 間に存在する（例えば石綿製の）フィルタ（2 5）から成る分離器 2 3、2 4、2 5 に対する保持リング 8、9 およびコイルばねとして形成された間隔要素 2 7 を有している。

膨らまし可能なエアバッグ 7 は保持リング 8 および閉鎖蓋 4 に場所 6 でボルト結合されている。

容器 2 は壁厚 1 7 = 1 m m の薄い金属板から成っている。容器 2 を 4 . 5 g の推進剤 3 で完全に充填した場合、容器の内部室 1 1 の中に約 1 0 0 0 ℃ の反応温度で約 1 2 リットルのガスが発生される。

例えば 6 0 リットルあるいは 1 5 0 リットルの容積の大きなエアバッグに対して、推進剤の量およびガス発生器は相応して増大しなければならない。しかしこれに無関係に 1 m m の壁厚 1 7 は場合によっては僅かな変化にとどめることができる。

フランジ縁 2 1 はコイルばね 7、保持リング 9、分離器 2 3、2 4、2 5 および可燃性の薄膜ホース 2 8 を容器 2 に固定している。

容器 2 は軸線 1 5 に関して回転対称に形成され、従って例えば深絞り加工法で安価に製造できる。

コイルばね 2 7 は金属網 2 3、2 4 付きフィルタ 2 5

に対する間隔要素として使用している。

開口 2 0 は容器 2 の内部における高圧室 1 1 と容器 2 と第 1 の金属網 2 3 との間の空間範囲 2 9 との接続部となっている。フィルタ 2 5 は僅かな流れ抵抗を有している。フィルタ 2 5 は金属網 2 3、2 4 と一緒に燃焼した推進剤 3 の固形微粒

子をガス流からろ過して分離し、未燃焼粒子の燃焼を保証する。更にフィルタ 25 および金属網 23, 24 によってエアバッグ 7 の中に流入するガスの温度が制御される。ろ網 23, 24 は更にフィルタ 25 をガス発生器 1 内に機械的に支持する。

開口 20 は推進剤を点火した際の圧力経過を支配する主要なパラメータであり、詳しくは容器 2 の内部における高圧室 11 並びに空間範囲 29 およびエアバッグ容積 31 の中における圧力経過を支配する主要なパラメータである。

例えばセラミックスで作られる間隔リング 30 は、収縮するエアバッグ 7 をガス発生器の恐らくは高温である部品から遠ざける目的を有している。

一つあるいは複数の点火要素 13, 14 を介してガス発生物質 3 を点火した後、合成樹脂から成る薄膜ホース 28 は破れ、開口 20 が自由にされる。ガスは内側金属網 23 と容器 2 の円周壁 32 との間のコイルばね 27 で規定されている空間範囲 29 の中で膨張する。エアバッグ 7 を膨らますためにガスはフィルタ 25 を貫流する。

ガスはエアバッグの充填後において図示していない方式でエアバッグ 7 から逃げる。その場合エアバッグ 7 は収縮し、間隔リング 30 に接触する。この熱絶縁間隔リング 30 はエアバッグ 7 の焼損を防止し、これにより乗員の怪我を防止する。しかしガス発生器はその外側範囲が 50 ~ 60 °C の温度にしかならず、従って間隔リング 30 が重要でないことは分かっている。

容器 2 の外周面に接触する薄膜ホース 28 を利用する代わりに、推進剤 3 を防湿フィルム 10 の中に詰めることもできる。推進剤 3 を点火した際、所定の臨界ガス圧においてフィルム 10 に開口 20 に相応した孔が開けられる。推進剤 3 のフィルム 10 の中での調製は簡単且つ安価であり、推進剤の量に関して非常に精確である。この過程は別個に行われる。フィルム 10 内に封入された推進剤を、場合によっては一体化された点火剤と共に組立てる方法は簡単且つ確実である。しかし別個の点火要素 13, 14 を利用することが有利である。他方ではフィルム 10 は内側壁 12 だけに接触させることもでき、その場合端面壁 16 および閉鎖蓋 4 はフィルム 10 を支持する必要がない。一般に外側に配置された薄膜ホー

ス 2 8 に対向して容器 2 内に配置されたフィルム 1 0 は、フィルムが開口 2 0 の横断面積に相応して規則的に打ち抜かれるという利点を有する。外側に配置された薄膜ホース 2 8 の場合、これは膨らみ、非規則的に破れる。

フィルム 1 0 は例えばアルミニウムや特殊鋼のような金属あるいは合成樹脂で作られる。

点火要素 1 3 , 1 4 のほかにあるいはこれに加えて、容器 2 の外側であるが閉鎖蓋 4 の内側にも点火要素を設ける事ができる。容器 2 は円筒状の形状に限定されず、例えば円環形ないし「ドーナツ」形のような適当な形状にもできる。

第 2 図は本発明に基づくガス発生器の他の実施例を示している。

エアバッグ 7 に対するガス発生器は円形開口 2 0 を持った円筒状容器 2 を有している。容器 2 の外周の周りに、内側ろ網 2 3 と外側ろ網 2 4 を有する分離器が配置されている。分離器と容器 2 との間隔は容器 2 の壁体外側面上にある突起 2 7 によって規定されている。図示した実施例において内側金属網 2 3 と容器 2 の壁体との内り間隔は 3 . 7 5 m m である。

ろ網 2 3 , 2 4 間の間隔は間隔要素 3 3 例えばばねによって調整されている。

ガス発生器は更にボルト 3 4 で容器 2 に取り付けられる蓋 4 を有している。

第 3 図は本発明に基づくガス発生器の第 3 の実施例を示している。ガス発生器の容器 2 は粒子の形をした推進剤 3 と機械式あるいは電気式に点火される別個の点火要素 1 3 とを含んでいる。容器 2 の壁に孔 2 0 があり、容

器 2 の壁から間隔を隔てて分離器 2 3 が配置されている。エアバッグ並びにエアバッグのガス発生器への取付け構造は図示されていない。

第 4 図は分離器要素の第 1 の実施例を示している。開口 2 0 付き容器 2 の一部が示されている。容器 2 の外周壁 3 2 に分離器 2 3 , 3 3 , 2 4 と容器 2 の外周壁 3 2 との間の空間範囲 2 9 を規定する突起 2 7 が存在している。分離器は編み目幅が 1 2 5 ~ 1 3 0 μ m、金属線太さが 0 . 0 8 1 m m の内側金属網 2 3 から成っている。外側金属網 2 4 は 0 . 4 9 m m の編み目幅と 0 . 3 m m の金属線太さを有している。内側金属網の厚みは 0 . 1 5 m m で、外側金属網の厚みは 0 .

4 8 m m である。ろ網は間隔要素 3 3 例えばコイルばねあるいは固定リングによって位置が保持されている。更にエアバッグ外皮（図示せず）と分離器との接触を避けるために間隔要素 3 0 が設けられている。

第 5 図は第 4 図に類似した分離器の実施例を示しており、その分離器は編み目幅 0 . 1 3 0 m m の唯一の金属網 2 3 だけから成っている。ここでもエアバッグ外皮（図示せず）を保護するために間隔要素 3 0 が設けられている。

第 4 図および第 5 図に示されている分離器の代わりに、空間範囲において、燃烧ガスをエアバッグ容積の中に流入させる通路を厚肉のハウジング壁の中に備える事によ

って、エアバッグの膨らまし中に容器の内部とエアバッグ容積内部とに相異なる圧力が発生され支配するようにする事ができる。その通路はハウジング壁を真っ直ぐに延びて設けられるが、湾曲して設けることもできる。エアバッグを膨らます際にガスがその通路を通して流入する間、その空間容積の中に容器の内部並びにエアバッグ容積内部と異なった圧力がかかる。

本発明の考え得る実施例において、例えば円筒状容器の外側面に直接接触する分離器要素が設けられる。しかしこの実施例の場合分離器要素の強度について大きな機械的要件が課せられるので、容器の外周壁と分離器との間の間隔（内のり幅とも呼ぶ）は 2 ~ 8 m m 好適には 3 ~ 6 m m 特には 3 . 5 ~ 5 m m であることが有利である。

次に本発明に基づく推進剤混合物の製造について説明する。

例

成分

a) 硝酸カリウム（商品名：Fluka Nr.60415 又はMerck 5063）

b) アジ化ナトリウム（商品名：Fluka Nr.71290 又はMerck 6688）

c) ニトロセルロース（Collodiumwolle 窒素 1 2 . 2 % 含有）

d) シリコンゴム R T V M 5 2 1（Elastosil 4500）Wacker-Chemie

2 6 . 9 重量%硝酸カリウムおよび5 2 . 2 重量%アジ化ナトリウムはロータ

形粉碎機の中で $< 80 \mu\text{m}$ の粒度に粉碎される。粉碎済みの粒子は1.6重量%ニトロセルロースと乾燥状態で均質になるまで混合される。

最後に乾燥混合物がアセトンを前混合され、これによって塑性材料が生ずる。余分な溶剤は攪拌および練り込みによって、材料が破片状になるまで駆逐される。そして破片状材料は0.4mmのろ網によって粒状化される。粒子は乾燥され、続いて $< 200 \mu\text{m}$ の細かい部分が分離除去され、新たに前混合され、再度粒状化されるか、あるいは次の装填に加えられる。

このようにして得られた予粒状化製品に、予め硬化剤T37 (Wacker Chemie) が4%混合された19重量%シリコンゴムが添加され、慎重に攪拌される。続いて混合

物はすべての粒子がシリコンゴムでぬらされるまで練られる。それから混合物は1.6mmのろ網によって粒状化され、高められた温度で硬化される。

必要な場合には更に万一の細かい部分は分離除去される。

本発明の他の実施例において、硝酸カリウムおよびアジ化ナトリウムは中間粒状化処理なしに直接シリコンゴムと混合され、続いて粒状化される。

【 图 1 】

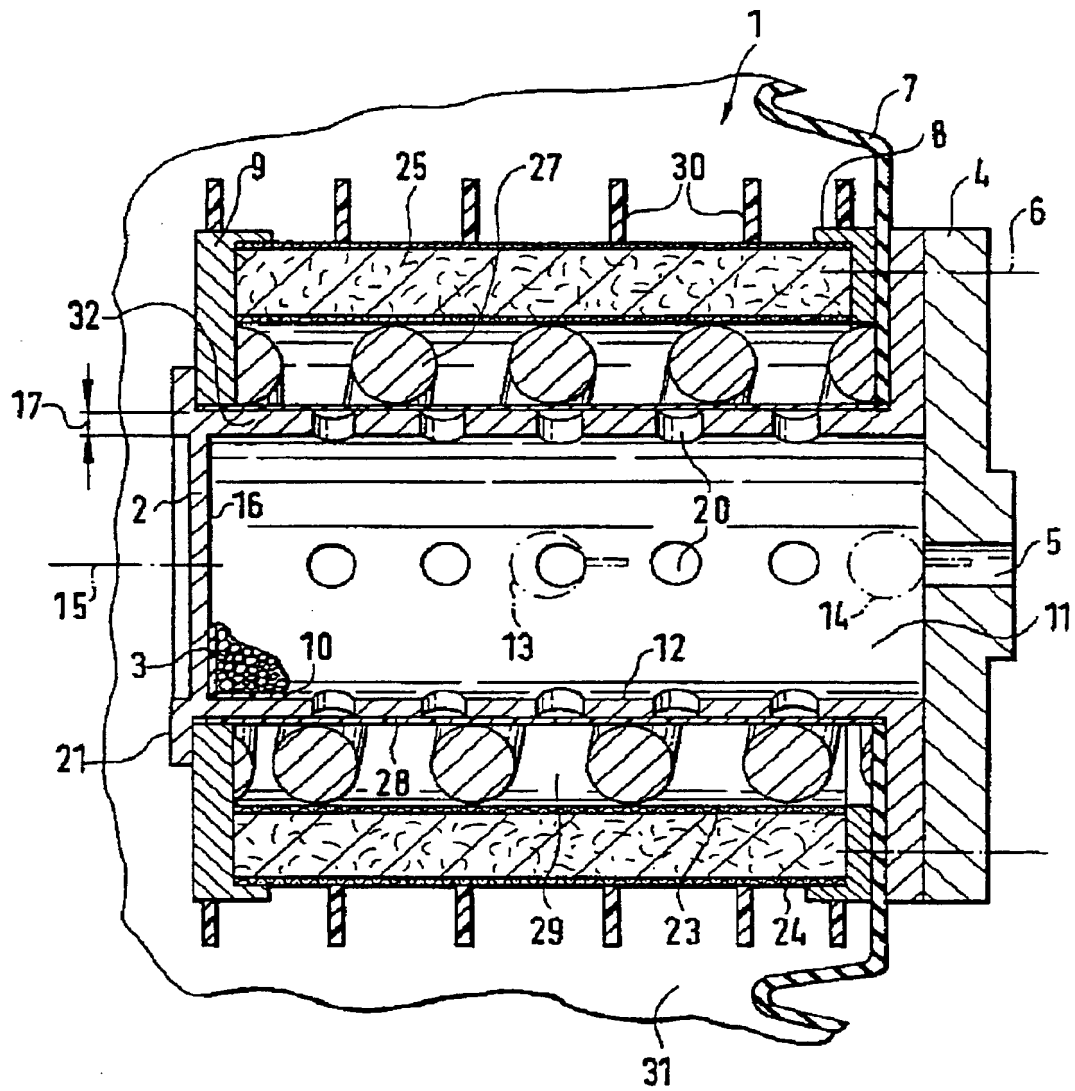
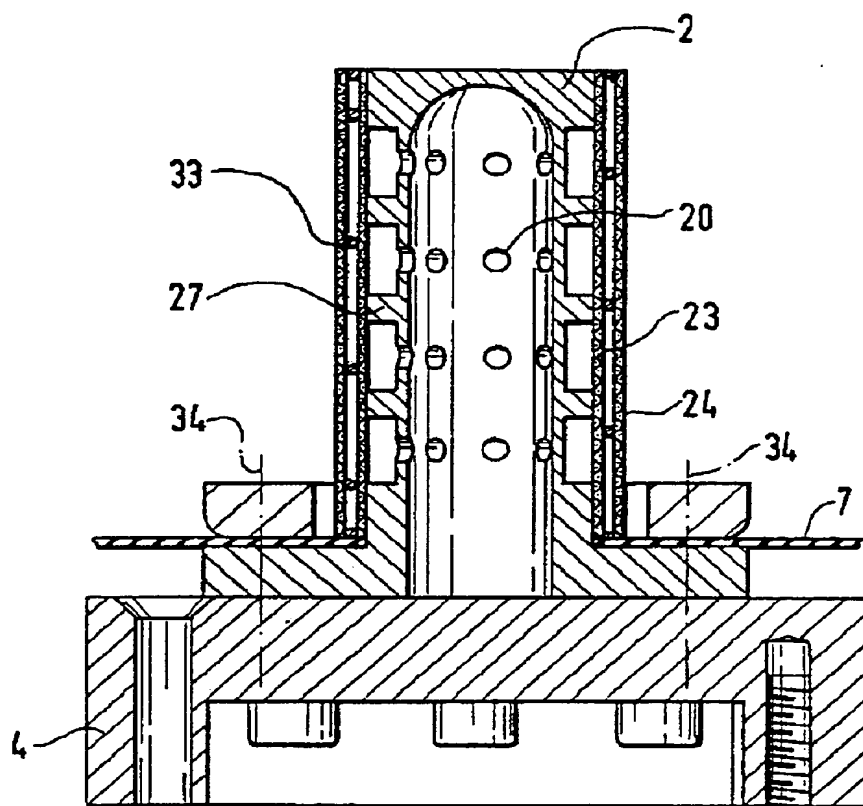


FIG.1

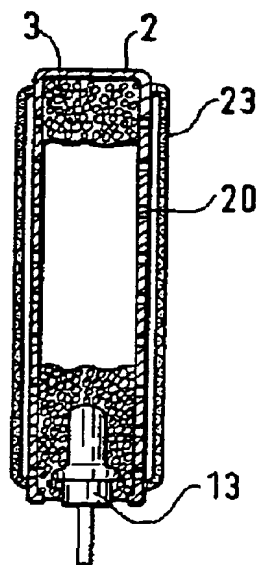
【 図 2 】

FIG. 2



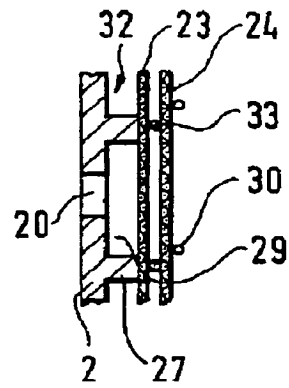
【 図 3 】

FIG. 3



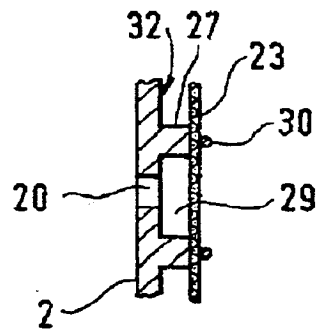
【 図 4 】

FIG. 4



【 図 5 】

FIG. 5



【手続補正書】特許法第184条の8

【提出日】1995年1月13日

【補正内容】

55.

ー 500 μ m から4 mm の粒度の粒子の形のガス発生推進剤(3)がその中に存在する容器(2)と、

ー 推進剤(3)を点火するための少なくとも一つの点火要素(13, 14)と

ー 容器(2)を少なくとも開口(20)の範囲において包囲する空間範囲(29)とを有し、

ー この空間範囲(29)が、前記容器(2)を少なくとも開口(20)の範囲において包囲し、また(a)通気性の分離器(23, 24, 25)によってエアバッグ容積(31)から離間されているか、(b)エアバッグの膨らまし中に点火された推進剤(3)によってこの空間範囲(29)の中にエアバッグ容積(31)内におけるより高い圧力がかかるように形成されているか、または(c)通気性の分離器(23, 24, 25)によって画成され、膨らまし中にその中にエアバッグ容積(31)内におけるより高い圧力がかかるように形成されている、ことを特徴とするエアバッグ用のガス発生器。

56. エアバッグの膨らまし中にガス発生器から点火された推進剤によって発生されるガスの大気圧におけるガス容積1リットル当たり0.05～0.7gの量の推進剤(3)を含んでいることを特徴とする請求の範囲第55項記載のガス発生器。

57. 請求の範囲第42項ないし第54項のいずれ

か1項に記載の特徴を有していることを特徴とする請求の範囲第55項又は第56項に記載のガス発生器。

58.

ー エアバッグの膨らまし中にガス発生器から点火された推進剤によって発生されるガスの大気圧におけるガス容積1リットル当たり0.05～0.7gの量の

ガス発生推進剤 (3) がその中に存在する容器 (2) と、

ー 推進剤 (3) を点火するための少なくとも一つの点火要素 (13 , 14) と、

ー 容器 (2) を少なくとも開口 (20) の範囲において包囲する空間範囲 (29) とを有し、

ー この空間範囲 (29) が、容器 (2) を少なくとも開口 (20) の範囲において包囲し、また (a) 通気性の分離器 (23 , 24 , 25) によってエアバッグ容積 (31) から離間されているか、(b) エアバッグの膨らまし中に点火された推進剤 (3) によってこの空間範囲 (29) の中にエアバッグ容積 (31) 内におけるより高い圧力がかかるように形成されているか、または (c) 通気性の分離器 (23 , 24 , 25) によって画成され、膨らまし中にその中にエアバッグ容積 (31) 内におけるより高い圧力がかかるように形成されている、ことを特徴とするエアバッグ用のガス発生器。

59. 推進剤が $200\mu\text{m} \sim 12\text{mm}$ の粒度の粒子の形をしていることを特徴とする請求の範囲第58項記

載のガス発生器。

60. 請求の範囲第42項ないし第54項のいずれか1項に記載のガス発生器を有していることを特徴とする請求の範囲第58項又は第59項に記載のガス発生器。

61. 請求の範囲第37項ないし第57項のいずれか1項に記載の少なくとも一つのガス発生器を有していることを特徴とするエアバッグ装置。

[国 際 調 査 報 告]

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 93/02550

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 5 C06D5/06 C06B35/00 C06B21/00 B60R21/26		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 5 C06D C06B B60R		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US,A,3 779 823 (R.M. PRICE ET AL.) 18 December 1973 see column 2, line 33 - line 51 see column 3, line 40 - line 67 see column 5, line 40 - column 6, line 11; claims	1,3, 34-36
X	DE,A,24 12 523 (L'ETAT FRANCAIS) 26 September 1974 see page 9 - page 12; claims	26,30,34
A	DE,A,23 29 397 (JOSEF SCHABERGER & CO GMBH) 27 January 1977 see claims	1,3, 34-36
A	GB,A,1 061 390 (NITROCHEMIE GMBH) 8 March 1967 see claims	1,3, 34-36
-/-		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the Application but cited to undermine the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "Z" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 7 July 1994		Date of mailing of the international search report 11.08.94
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 cpo nl, Fax (+31-70) 340-3016		Authorised officer Schut, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 Intern. Appl. No.
PCT/EP 93/02550

C(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE,A,23 51 379 (SOCIETE NATIONALE DES POUDRES ET EXPLOSIFS) 9 May 1974 cited in the application see claims ---	1,3, 34-36
A	US,A,4 734 141 (R.V. CARTWRIGHT ET AL.) 29 March 1988 see column 3, line 7 - line 32; claims ---	1,3, 34-36
Y	FR,A,2 673 119 (SOCIETE ANONYME DES ETABLISSEMENTS GANTOIS SOCIETE ANONYME ET AL.) 28 August 1992 see page 6, line 17 - line 23 ---	55-61
A	see page 7, line 16 - page 8, line 10; figures 1-6 ---	42-45, 48-51, 53,54
Y	DE,A,40 05 768 (BAYERN-CHEMIE GESELLSCHAFT FÜR FLUGCHEMISCHE ANTRIEBE MBH) 29 August 1991 see column 2, line 60 - column 3, line 50; figure 1 ---	55-61
Y	EP,A,0 496 267 (DYNAMIT NOBEL AKTIENGESELLSCHAFT) 29 July 1992 see figures 1-6 ---	55-61
Y	EP,A,0 474 115 (NIPPON KAYAKU KABUSHIKI KAISHA) 11 March 1992 see page 3, line 15 - line 37; tables 3-4 ---	56,58
A	US,A,4 243 443 (L.A.M. UTRACKI) 6 January 1981 see column 6, line 54 - column 7, line 29 ---	55,58
Y	DE,A,38 24 162 (BAYERN-CHEMIE GESELLSCHAFT FÜR FLUGCHEMISCHE ANTRIEBE MBH) 18 January 1990 see claims ---	57,60
A	DE,A,39 09 841 (DYNAMIT NOBEL AG) 27 September 1990 see claims ---	54
A	EP,A,0 069 441 (THIOKOL CORPORATION) 12 January 1983 see figure 5 ---	52,57,61
Y	US,A,4 796 912 (D.R. LAURITZEN ET AL.) 10 January 1989 see column 5, line 21 - line 49 ---	55,58
A	---	57,60
	---	44
	---/---	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern al Application No
PCT/EP 93/02550

C(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP,A,0 438 851 (AUTOMOTIVE SYSTEMS LABORATORY INC.) 31 July 1991 see column 3, line 7 - line 27 -----	55, 58

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP 93/02550

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of Item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of Item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. Claims 1,2,3,4-25,34: Pyrotechnic mixture
Claims 26, 27-29,30-33: Method of preparing a pyrotechnic mixture
Claims 35-54,57,60,61: Use of pyrotechnic mixture
2. Claims 55,56,58,59: Gas generator

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☒ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/JP 93/02550

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A-3779823	18-12-73	NONE	
DE-A-2412523	26-09-74	FR-A- 2309493 US-A- 3956038	26-11-76 11-05-76
DE-A-2329397	27-01-77	NONE	
GB-A-1061390		FR-A- 1480104	
DE-A-2351379	09-05-74	FR-A- 2213254 AU-A- 6130573 BE-A- 806208 CA-A- 999436 CH-A- 584171 GB-A- 1415555 JP-C- 1153962 JP-A- 49074165 JP-B- 57044640 LU-A- 68614 NL-A- 7314142 SE-B- 431323 US-A- 3964256	02-08-74 17-04-75 17-04-74 09-11-76 31-01-77 26-11-75 30-06-83 17-07-74 22-09-82 16-06-75 19-04-74 30-01-84 22-06-76
US-A-4734141	29-03-88	EP-A- 0283919 JP-A- 63242987	28-09-88 07-10-88
FR-A-2673119	28-08-92	DE-A- 4204758 JP-A- 5084413 US-A- 5268013	27-08-92 06-04-93 07-12-93
DE-A-4005768	29-08-91	NONE	
EP-A-0496267	29-07-92	DE-A- 4200833 JP-A- 5008699 US-A- 5259643	23-07-92 19-01-93 09-11-93
EP-A-0474115	11-03-92	CA-A- 2050361 DE-D- 69101354 DE-T- 69101354 JP-A- 5117069	04-03-92 14-04-94 23-06-94 14-05-93

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 93/02550

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0474115		US-A- 5178696	12-01-93
US-A-4243443	06-01-81	CA-A- 1087851	21-10-80
DE-A-3824162	18-01-90	NONE	
DE-A-3909841	27-09-90	US-A- 5028070	02-07-91
EP-A-0069441	12-01-83	US-A- 4380346	19-04-83
		CA-A- 1181780	29-01-85
		JP-C- 1454669	25-08-88
		JP-A- 57178955	04-11-82
		JP-B- 63001218	11-01-88
US-A-4796912	10-01-89	CA-A- 1327060	15-02-94
		DE-A- 3872175	23-07-92
		EP-A, B 0316119	17-05-89
		JP-A- 1136846	30-05-89
EP-A-0438851	31-07-91	US-A- 4948439	14-08-90
		AU-B- 639657	29-07-93
		AU-A- 2201692	29-10-92
		AU-B- 629620	08-10-92
		AU-A- 5207790	01-08-91
		CA-C- 2014603	05-04-94
		DE-T- 69001893	28-10-93
		JP-A- 3208878	12-09-91

フロントページの続き

(81)指定国 EP(AT, BE, CH, DE,
DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, M
C, NL, PT, SE), CA, CZ, HU, JP, K
R, PL, RU, SK

(72)発明者 クレーバー, マルティン
ドイツ連邦共和国ハイデック、オーベルレ
ーデラー、シュトラーセ、14

(72)発明者 シュワルツ, ウォルフガング
ドイツ連邦共和国ニュールンベルク、シュ
ワーネンウェーク、3

(72)発明者 フォイエルシュターケ, オイゲン
ドイツ連邦共和国エルランゲン、アルフレ
ート - メール - シュトラーセ、23

This Page Blank (uspto)